

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-036297

(43)Date of publication of application : 10.02.1998

(51)Int.Cl.

C07C 27/00  
C07C 27/02  
C07C 31/20  
C07C 68/06  
C07C 68/08  
C07C 69/96  
// C07B 61/00

(21)Application number : 08-209268

(71)Applicant : CHYODA CORP

(22)Date of filing : 19.07.1996

(72)Inventor : OKADA YOSHIMI  
YAMAMOTO SUSUMU  
KONDO TADAMI  
ASAOKA SACHIO

## (54) PRODUCTION OF DIMETHYL CARBONATE AND ETHYLENE GLYCOL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain dimethyl carbonate and ethylene glycol by transesterification between ethylene carbonate and methanol in the presence of a specified catalyst.

SOLUTION: This method comprises (1) 1st step of separating the distillate from the catalytic reaction zone into dimethyl carbonate-predominant 1st fraction and ethylene glycol-predominant 2nd fraction; (2) 2nd step of recovering dimethyl ether from the 1st fraction; (3) 3rd step of separating recovering dimethyl carbonate from the fraction in the 2nd step and separating methanol and circulating it into the catalytic reaction zone to constitute 1st circulation system; (4) 4th step of separating the 2nd fraction into ethylene glycol-rich fraction and ethylene carbonate-rich fraction containing both diethylene glycol and triethylene glycol; and (5) 5th step of separating recovering both the diethylene glycol and triethylene glycol from the ethylene carbonate-rich fraction to form a fraction highly rich in ethylene carbonate which is then circulated into the catalytic reaction zone to constitute 2nd circulation system.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-36297

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月10日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 27/00	3 3 0	9155-4H	C 0 7 C 27/00	3 3 0
27/02		9155-4H	27/02	
31/20		9155-4H	31/20	A
68/06			68/06	A
68/08			68/08	

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-209268

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月19日

(71) 出願人 000003285

千代田化工建設株式会社

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央2丁目12番  
1号

(72) 発明者 岡田 佳巳

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番  
1号 千代田化工建設株式会社内

(72) 発明者 山本 進

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番  
1号 千代田化工建設株式会社内

(74) 代理人 弁理士 赤野 牧子 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭酸ジメチル及びエチレングリコールの製造方法

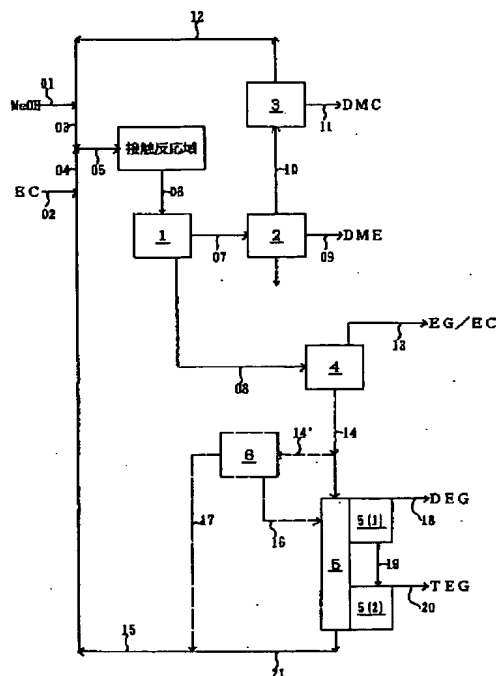
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 所定触媒の存在下に炭酸エチレンとメタノールを原料としてエステル交換反応により炭酸ジメチルとエチレングリコールを製造する。

【解決手段】 (1) 記接触反応域からの流出分を、炭酸ジメチルを主成分とする第1留分と、エチレングリコールを主成分とする第2留分とに分離する第1工程、

(2) 前記第1留分からジメチルエーテルを分離回収する第2工程、(3) 前記第2工程の留出分から炭酸ジメチルを分離回収すると共に、メタノールを分離して前記接触反応域に循環する第1循環系を形成する第3工程、

(4) 前記第2留分をエチレングリコール富化留分と、ジエチレングリコール及びトリエチレングリコールを含む炭酸エチレン富化留分とに分離する第4工程、(5) 前記炭酸エチレン富化留分からジエチレングリコール及びトリエチレングリコールを分離回収し炭酸エチレン高富化留分となして前記接触反応域に循環することを特徴とする製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭酸エチレン及びメタノールの接触転化反応によりエステル交換させて炭酸ジメチル及びエチレングリコールを製造する方法において、(1) 前記接触反応域からの流出分を、炭酸ジメチルを主成分としメタノール、ジメチルエーテル、メチルエーテルグリコールを含む第 1 留分と、エチレングリコールを主成分とし炭酸エチレン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールを含む第 2 留分とに分離する第 1 工程、(2) 前記第 1 留分からジメチルエーテルを分離する第 2 工程、

(3) 前記第 2 工程の流出分から炭酸ジメチルを分離回収すると共に、メタノールを分離して前記接触反応域に循環する第 1 循環系を形成する第 3 工程、(4) 前記第 2 留分をエチレングリコール富化留分と、ジエチレングリコール及びトリエチレングリコールを含む炭酸エチレン富化留分とに分離する第 4 工程、(5) 前記炭酸エチレン富化留分からジエチレングリコール及びトリエチレングリコールを分離回収し炭酸エチレン高富化留分となして前記接触反応域に循環する第 2 循環系を形成する第 5 工程を有することを特徴とする炭酸ジメチル及びエチレングリコールの製造方法。

【請求項 2】 前記炭酸エチレン富化留分を予め分留器により大流量留分と小流量留分とに分流し、小流量留分を第 5 工程に流入すると共に、大流量留分を前記第 2 循環系に合流する請求項 1 記載の炭酸ジメチル及びエチレングリコールの製造方法。

【請求項 3】 前記第 5 工程が 2 段処理からなり、第 1 段処理においてジエチレングリコールを分離回収し、その後、第 2 段処理においてトリエチレングリコールを分離回収する請求項 1 または 2 記載の炭酸ジメチル及びエチレングリコールの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は炭酸ジメチル及びエチレングリコールの製造方法に関し、詳しくは、原料炭酸エチレンとメタノールを所定触媒の下で接触転化によりエステル交換反応させて炭酸ジメチル及びエチレングリコールを効率よく連続的に製造する炭酸ジメチル及びエチレングリコールの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 炭酸ジメチルは、メチル化剤、カルボニル化剤等として有用な化学品原料であるばかりでなく、MTBE (メチル tert-ブチルエーテル) が代表的に用いられているガソリン高オクタン化配合剤としての燃料添加剤用の含酸素化合物としても着目されている。炭酸ジメチルの製造方法としては、従来から酸化カルボニル化法、メチルナイトライト法、エステル交換法等が知られている。酸化カルボニル化法は、例えば、特公昭 63-38018 号公報や特公平 2-169549 号公報で提案され、銅塩化物のスラリー触媒の存在下に

メタノール液相に一酸化炭素 (CO) 及び酸素 (O<sub>2</sub>) を導入して、炭酸ジメチル ( (CH<sub>3</sub> O)<sub>2</sub> CO ) を製造する方法である。また、特開平 3-141243 号公報及び特開平 4-89458 号公報は、白金、パラジウム等の白金族金属化合物及び鉄、銅、ビスマス、コバルト、ニッケル、スズ等金属化合物、例えば、塩化パラジウム及び塩化第二銅を活性炭等担体に担持した固体触媒の存在下で、CO とメチルナイトライト (CH<sub>3</sub> ON O) 等亜硝酸エステルとを気相接触反応させて炭酸ジメチルを製造するメチルナイトライト法を提案する。上記のように、酸化カルボニル化法及びメチルナイトライト法は、共に塩化物と酸素を用いた酸化反応を利用する方法である。これらのうちのメチルナイトライト法は、気相の亜硝酸エステルであるメチルナイトライトが、以前の炭酸ジメチル製造のホスゲン法で用いられていたホスゲンよりは弱い毒性物質であり、また、腐食性であり、その使用は好ましくない。

【0003】 一方、エステル交換法は、炭酸エチレンとメタノールを原料として転化触媒の存在下で接触転化によりエステル交換反応させて炭酸ジメチルを製造する方法であり、特開昭 64-31737 号公報、特開平 5-78284 号公報、特開平 7-48319 号公報で各種転化触媒が提案されている。また、ジャーナル・オブ・モレキュラー・キャタリシス (Journal of Molecular Catalysis) 第 67 巻、第 389~399 頁 (1991) では、各種転化触媒を用い相対的反応性と反応機構について総体的な比較検討がなされている。これらのエステル交換法は、上記の酸化カルボニル化法及びメチルナイトライト法に比し、毒性化学物質や腐食性物質を用いず、液相で小さな発熱反応で進行するマイルドな反応であり、実施上は最も安全性が高いプロセスといえる。一方、上記エステル交換法は、工業的实施のための研究はなされているものの副生物を含め総合的なプロセスの全工程を実施レベルで検討されていないのが実状である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、エステル交換法は、比較的低温、低圧で発熱量が少ない反応を固定床で行うことができ、且つ、腐食性、毒性の物質を用いない方法であるため、少ない固定費でスケールアップの可能性が高く、前記した燃料添加剤等の需要から大規模生産が望まれる場合にはその実効性が高い利点を有する。工業的に実施する場合には、原料、主生成物及び副生成物の処理及び循環工程等の連続的操作について検討する必要がある。前記特開昭 64-31737 号公報で提案された方法では、実施例として原料炭酸エチレンとメタノールの循環工程、生成物の炭酸ジメチル及びエチレングリコールの分離工程等の主要工程のブロック配置図で連続的操作について説明する。しかし、エステル交換法によるプロセスを実施するためには、副生物の処理等が必須であるにも拘らず、それについては何等検討

10

20

30

40

50

されていない。例えば、炭酸エチレンとメタノールとのエステル交換反応において炭酸ジメチル及びエチレングリコールを製造する場合には、ジメチルエーテル、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の副生成物が生成する。これら副生物が、目的とする炭酸ジメチル及びエチレングリコールの製造効率へ与える影響や、プロセス全体への影響を検討する必要がある。また、有用な副生物についてはどのように単離して利用するかも重要な問題である。本発明は、原料炭酸エチレンとメタノールとのエステル交換反応により炭酸ジメチルとエチレングリコールを製造する方法を、上記の副生成物の回収工程を含め連続的に運転でき実施可能性が高い工業的プロセスとして提供することを目的とする。即ち、目的生成物の炭酸ジメチルとエチレングリコール及び副生成物であるジメチルエーテル、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールを分離回収工程を含む炭酸ジメチル及びエチレングリコールの連続的製造方法の提供を目的とする。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、炭酸エチレン及びメタノールの接触転化反応によりエステル交換させて炭酸ジメチル及びエチレングリコールを製造する方法において、(1) 前記接触反応域からの流出分を、炭酸ジメチルを主成分としメタノール、ジメチルエーテル、メチルエーテルグリコールを含む第1留分と、エチレングリコールを主成分とし炭酸エチレン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールを含む第2留分とに分離する第1工程、(2) 前記第1留分からジメチルエーテルを分離する第2工程、(3) 前記第2工程の流出分から炭酸ジメチルを分離回収すると共に、メタノールを分離して前記接触反応域に循環する第1循環系を形成する第3工程、(4) 前記第2留分をエチレングリコール富化留分と、ジエチレングリコール及びトリエチレングリコールを含む炭酸エチレン富化留分とに分離する第4工程、(5) 前記炭酸エチレン富化留分からジエチレングリコール及びトリエチレングリコールを分離回収し炭酸エチレン高富化留分となして前記接触反応域に循環する第2循環系を形成する第5工程を有することを特徴とする炭酸ジメチル及びエチレングリコールの製造方法が提供される。

【0006】上記本発明の炭酸ジメチル及びエチレングリコールの製造方法において、前記炭酸エチレン富化留分を予め分留器により大流量留分と小流量留分とに分流し、小流量留分を第5工程に流入すると共に、大流量留分を前記第2循環系に合流することが好ましい。また、前記第5工程が2段処理からなり、第1段処理においてジエチレングリコールを分離回収し、その後、第2段処理においてトリエチレングリコールを分離回収することが好ましい。

【0007】本発明の方法であるエステル交換反応による炭酸ジメチルとエチレングリコールの製造は、一般に、平衡反応であることから反応生成物中には生成物の炭酸ジメチル及びエチレングリコールと共に、未反応原料、同時に副生されるジエチレングリコールやトリエチレングリコールが含まれ反応生成混合物として流出される。本発明は上記のように構成され、反応生成混合物中の未反応原料は分離回収して反応工程に戻すと共に、副生されるジエチレングリコール及びトリエチレングリコールがエチレングリコールに比して重質であり、そのまま原料と共に反応工程に循環した場合には、系内に蓄積して反応を妨げる等のトラブルの原因となるため、それら重質の副生物を循環工程において効果的に分離回収することから、安定した連続製造を確保することができる。また、同時に、これら副生物は化学品として有用であり工業的生産性を高めることができる。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について、図面に基づき詳しく説明する。図1は、本発明の好ましい実施態様を示すプロセスフローの工程ブロック図である。なお、図1に示す工程図には、当業者であれば実施のために配設することが可能な熱交換器、プロセスコントロール装置、ポンプ、圧縮器、分留塔塔頂部、再沸点装置等の各種装置や計器類を省略して示した。図1において、接触反応域では、導入された原料炭酸エチレンとメタノールが、例えば、アルカリまたはアルカリ土類金属イオンでイオン交換されたイオン交換ゼオライト等のエステル交換反応触媒の存在下、約20～200℃で接触反応してエステル交換される。この接触反応域で生成した炭酸ジメチル及びエチレングリコールを含有し、且つ、未反応原料及び副生成物等を含む流出分は、ライン06を経て第1工程1に送入される。第1工程1では、蒸留等の分離手段により生成した炭酸ジメチル及び未反応メタノールを主成分とし軽質の副生物ジメチルエーテル、メチルエーテルグリコール及び水を含有する塔頂液の第1留分と、生成したエチレングリコール及び未反応炭酸エチレンを主成分とし重質の副生物ジエチレングリコール及びトリエチレングリコールを含有する塔底液の第2留分とに分離する。この第2留分(塔底液)中には、上記重質の副生物の他、通常、ヒドロキシエチルメチルカーボネートやエチレングリコールジメチルカーボネートの中間体生成物が含まれる。上記流出分中の各組成分の沸点を表1に示した。表1により接触反応域からの流出分を、蒸留操作により約130℃を境にした塔頂液と塔底液とに第1留分と第2留分とに簡便に分離できることが分かる。なお、表中\*を付した成分の沸点はガスクロ法による推定値である。

#### 【0009】

##### 【表1】

	組成分	沸点 (°C)
第1留分	ジメチルエーテル (DME)	-23.6
	メタノール (MeOH)	64.5
	炭酸ジメチル (DMC)	90.3
	水	100
	メチルエーテルグリコール (MEG)	124.6 *)
第2留分	エチレングリコール (EG)	198
	ジエチレングリコール (DEG)	245
	ヒドロキシエチルメチルカーボネート (HEMC)	247 *)
	炭酸エチレン (EC)	248
	エチレングリコールジメチルカーボネート (EGDMC)	283 *)
	トリエチレングリコール (TEG)	288
	ポリエチレングリコール (PEG)	327

【0010】上記の第1工程1で分離された第1留分（塔頂液）は、次いでライン07により第2工程に送入され、化学品として有用な副生物であるジメチルエーテルが分離回収される。ジメチルエーテルは、他の成分に比較して軽質であるため蒸留操作により容易に分離回収することができる。ジメチルエーテルが分離回収後の流出分はライン10により第3工程に送入され主成分の生成物炭酸ジメチルと原料メタノールとが分離される。炭酸ジメチルとメタノールとの分離を蒸留操作で行う場合は、これらが共沸混合物を生成することから、例えば、特公昭59-3463号公報に開示される加圧蒸留による方法や特公昭56-17333号公報に開示される水を溶媒とする抽出蒸留により分離することができる。また、他の公知の共沸混合物分離方法を用いてもよい。本発明では炭酸ジメチルとメタノールとが分離できれば、いずれの方法を用いてもよい。分離された生成物の炭酸ジメチルは、脱水処理によって所望の水分量に調整された後に製品として回収される。一方、原料メタノールはライン12の第1循環系により原料メタノールの供給ライン01に合流して、再び接触反応域に供給される。また、第2工程において、必要に応じて適宜、副生物のジメチルエーテル及びメチルエーテルグリコールを分離回収することができる。これらは蒸留操作により容易に分離でき、ジメチルエーテルは塔頂より流出し、メチルエーテルグリコールは塔底より排出分離することができる。

【0011】第1工程1で分離された塔底液の第2留分は、更に、ライン08により第4工程4に送入される。第4工程4では、通常、蒸留操作によってエチレングリコール富化留分と炭酸エチレン富化留分とに分離される。エチレングリコール富化留分は塔頂から留出させ、また、炭酸エチレン富化留分はエチレングリコールより高沸点であり塔底より取り出し分離することができる。エチレングリコールと炭酸エチレンとは共沸混合物を形成するため、留出される塔頂液には未反応原料の炭酸エチレンが含まれる。このエチレングリコールの精製としては、例えば、特開昭64-31737号公報に開示されている所定の触媒の存在下で炭酸エチレンを加水分解してエチレングリコールとCO<sub>2</sub>に転化する方法やその他の方法を用いることができる。

【0012】一方、塔底から取り出された炭酸エチレン富化留分は、ライン14を経て第5工程5に送入される。第5工程5では、炭酸エチレン富化留分中に含まれる重質の副生物のジエチレングリコール及びトリエチレングリコールを分離回収する。分離回収は、2段処理で行うことが好ましい。第1段処理部5(1)では、先ず最も沸点の低いジエチレングリコールを蒸留操作により塔頂から留出させて分離回収する。次いで、第1段処理部5(1)の塔底の流出分を更に第2段処理部5(2)で蒸留操作する。第1段処理部5(1)の塔底の流出分の未反応炭酸エチレン留分中には、トリエチレングリコールと中間生成物のヒドロキシエチルメチルカーボネー

ト (HEMC) とエチレングリコール炭酸ジメチルが残存含有され、また、微量のポリエチレングリコール類も含有されることもある。この塔底の炭酸エチレン留分を第 2 段処理部 5 (2) で再蒸留して、含有される上記副生物のトリエチレングリコールを塔頂より留出して回収する。このトリエチレングリコール留分には上記のポリエチレングリコール類が含有される場合もあるが、極微量であり殆どの場合は製品トリエチレングリコールの品質に影響しない。第 5 工程 5 で第 4 工程 4 からの炭酸エチレン富化留分を 2 段処理の蒸留操作して副生重質留分を分離回収した後、中間生成物を残存含有する未反応原料炭酸エチレンは第 2 循環系のライン 15 により原料炭酸エチレンの供給ライン 02 に合流して接触反応域に循環供給される。

【0013】上記した第 5 工程 5 においては、第 4 工程 4 でエチレングリコール富化留分を塔頂より分離した、塔底の炭酸エチレン富化留分をそのまま全量送入して処理するものであるが、好ましくは、第 5 工程 5 の上流側に分流器 6 を設け、炭酸エチレン富化留分から所定量を分流して副生物の分離回収を行うことが望ましい。分離しようとする副生物の含有量は少量であるにも拘らず、大量の炭酸エチレンを処理するために装置が大型となり、工業的に好ましくないためである。また、連続的操作の工業的プロセスであることから順次副生物分離回収のために分流し、分離処理することにより循環工程には副生物が大量に蓄積されることがなく不都合も生じることがないためである。分流器 6 で分岐された所定分流はライン 16 により第 5 工程に送入され同様に副生物を分離回収し、その後、炭酸エチレン留分は同様に第 2 循環系のライン 15 に送入して原料炭酸エチレンの供給ライン 02 に合流すればよい。また、一方、分流器 6 で分岐された大量の炭酸エチレン富化留分は、ライン 17 によりそのまま第 2 循環系のライン 15 に送入して原料炭酸エチレンの供給ライン 02 に合流させ、接触反応域に循環供給する。上記したように、本発明の炭酸ジメチル及びエチレングリコールの製造方法は、一連の連続する工程により、炭酸エチレンとメタノールとを原料として一連の連続する工程により、エステル交換反応させて目的とする炭酸ジメチル及びエチレングリコールを効率的に連続製造すると共に、未反応原料及び中間生成物を有効に循環使用し、また、有用な副生物を分離回収でき、工業的実施の可能性が著しく高い。

#### 【0014】

【実施例】本発明を実施例により更に詳細に説明する。但し、本発明は、下記の実施例に制限されるものではない。本実施例は上記の図 1 に示した好ましい態様と同様のプロセスフローを採用し、炭酸エチレン及びメタノールの接触転化反応によりエステル交換させて炭酸ジメチル及びエチレングリコールを製造する商業的規模装置の操業を目的になされたものである。なお、本実施例で下

記する数値は実装置の操作にも十分適用可能である。

【0015】ライン 05 の原料流は全流量ほぼ 114, 000 モル/時で、主に、約 89, 000 モル/時のメタノールと約 22, 000 モル/時の炭酸エチレンからなる。この原料流は、触媒の存在下に温度約 20~200℃、常圧~約 40 kg/cm<sup>2</sup> で操作される接触反応域 1 に送入され、全流量約 101, 000 モル/時の接触反応域流出流となる。この流出流は、約 14, 100 モル/時の炭酸ジメチル、約 12, 800 モル/時のエチレングリコール、約 62, 700 モル/時のメタノール、約 9, 300 モル/時の炭酸エチレン及び相当量のヒドロキシエチルメチルカーボネート、エチレングリコール炭酸ジメチル、ジメチルエーテル、メチルエーテルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールを含有する。また、接触反応域流出流は若干の水、ポリエチレングリコールを含有することがある。

【0016】接触反応域流出流は第 1 工程 1 の第 1 多段蒸留塔に送られる。第 1 多段蒸留塔において、塔頂から生成炭酸ジメチル約 14, 100 モル/時及び未反応メタノール約 62, 700 モル/時を主成分とし、軽質の副生物ジメチルエーテル、メチルエーテルグリコール及び水を含有する塔頂液の第 1 留分を留出し、塔底からは生成したエチレングリコール約 12, 800 モル/時及び未反応炭酸エチレン約 9, 400 モル/時を主成分とし、重質の副生物ジエチレングリコール及びトリエチレングリコールを含有する塔底液の第 2 留分を抜き出し、それぞれ分離する。第 1 多段蒸留塔で分離された第 1 留分 (塔頂液) は、次いで第 2 工程 2 の第 2 多段蒸留塔に送入される。この第 2 多段蒸留塔により、先ず化学品として有用な副生成物であるジメチルエーテル (DME) を分離回収する。ジメチルエーテル分離回収後の塔頂流出分は、次いで第 3 工程 3 の加圧第 3 多段蒸留塔に送入される。また、第 2 多段蒸留塔の塔底からは第 1 留分に含まれる副生物のメチルエーテルグリコール約 400 モル/時が分離排出される。第 3 工程 3 の加圧第 3 多段蒸留塔は圧力約 12 kg/cm<sup>2</sup> で操作され、副生物が第 2 工程で副生物が分離除去された第 1 留分から生成物炭酸ジメチル約 12, 900 モル/時が分離される。分離された炭酸ジメチル留分は脱水処理によって所望の水分量に調整されて回収される。また、大半の炭酸ジメチルを分離した第 1 留分は炭酸ジメチル約 1, 100 モル/時を含む未反応原料メタノール約 62, 700 モル/時とからなる。この副生物及び生成物の炭酸ジメチルが分離され未反応原料メタノールを主成分とする留分は原料メタノールの供給ライン 01 に合流して第 1 循環系を形成して、再び接触反応域に供給される。

【0017】第 1 工程の第 1 多段蒸留塔で分離された塔底液の第 2 留分は、第 4 工程の減圧第 4 多段蒸留塔に送入される。この減圧第 4 多段蒸留塔は 110 mmHg で操作され、塔頂から約 400 モル/時の未反応炭酸エチ

レンを含むエチレングリコール約 12,800 モル/時が分離され、塔底から未反応炭酸エチレン約 8,900 モル/時、反応中間体であるヒドロキシエチルメチルカーボネート等約 400 モル/時、副生物であるジエチレングリコール約 1,000 モル/時及びトリエチレングリコール約 10 モル/時を含有する留分が分離される。塔頂液のエチレングリコールは、所定の触媒の存在下で炭酸エチレンが加水分解されエチレングリコールと  $\text{CO}_2$  に転化することにより精製される。一方、塔底から取り出された炭酸エチレン富化留分は、第 6 工程の分流器 6 に送入され、約 400 モル/時を全流量とする小流量部と約 10,000 モル/時を全流量とする大流量部とに分岐される。

【0018】分流器 6 で分岐された大流量部は、そのまま原料炭酸エチレンの供給ライン 02 に合流させ第 2 循環系を形成して、接触反応域に循環供給する。一方、小流量部は第 5 工程 5 の第 1 段処理部 5 (1) に相当する減圧第 5 (1) 多段蒸留塔に送入される。この減圧第 5 (1) 多段蒸留塔は約 100 mmHg で操作され、塔頂からジエチレングリコール約 40 モル/時が分離回収される。次いで、塔底流出分は、更に第 2 段処理部 5

(2) に相当する減圧第 5 (2) 多段蒸留塔に送入される。この減圧第 5 (2) 多段蒸留塔は、約 10 mmHg で操作され、塔底から約 1 モル/時のトリエチレングリコールが分離回収される。塔頂からは、未反応原料炭酸

エチレン約 360 モル/時及び中間体生成物のヒドロキシエチルメチルカーボネート等約 20 モル/時からなる留分が回収され、第 2 循環系を形成して原料炭酸エチレンのライン 02 に合流する。上記の第 1 循環系を形成する未反応原料メタノールには新たな原料メタノール約 26,500 モル/時が供給され、上記第 2 循環系を形成する未反応原料炭酸エチレンには新たに原料炭酸エチレン約 13,400 モル/時が供給される。これらの第 1 循環系及び第 2 循環系は合流して全流量ほぼ約 114,000 モル/時の原料流として、再び接触反応域に供給される。

#### 【0019】

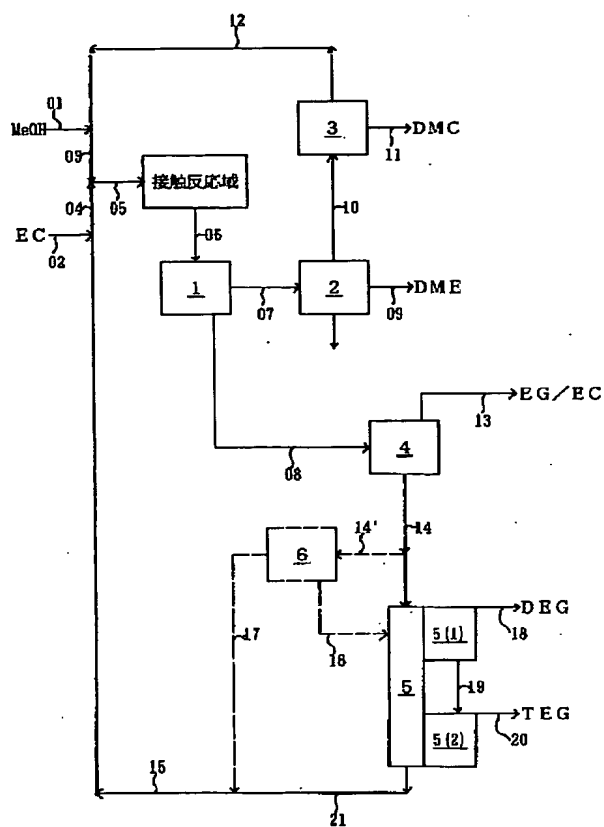
【発明の効果】本発明の炭酸ジメチル及びエチレングリコールの製造方法は、炭酸エチレンとメタノールを原料としてエステル交換反応により製造するものであり、ジメチルエーテル、ジエチレングリコール及びトリエチレングリコール等の副生物を有効に分離回収することができると同時に、未反応原料の炭酸エチレンとメタノールを新原料と共に接触反応域に循環して効率よく連続操作でき、エステル交換法による炭酸ジメチル製造の工業的実施の可能性が高い。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施態様を示すプロセスフローの工程ブロック図



【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 0 7 C 69/96

// C 0 7 B 61/00

識別記号

庁内整理番号

3 0 0

F I

C 0 7 C 69/96

C 0 7 B 61/00

技術表示箇所

Z

3 0 0

(72) 発明者 近藤 忠美

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番  
1号 千代田化工建設株式会社内

(72) 発明者 浅岡 佐知夫

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番  
1号 千代田化工建設株式会社内